

51

Int. CL 2:

C 09 D 1/00

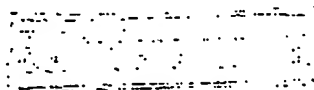
C 09 D 1/02

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES



PATENTAMT



DE 28 28 613 A 1

11

Offenlegungsschrift 28 28 613

21

Aktenzeichen:

P 28 28 613.7-43

22

Anmeldetag:

29. 6. 78

23

Offenlegungstag:

1. 3. 79

31

Unionspriorität:

44 43 42

24. 8. 77 Japan P 52-102116

54

Bezeichnung:

Selbstreinigende Beschichtung

71

Anmelder:

Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Kadoma, Osaka (Japan)

74

Vertreter:

**Tiedtke, H., Dipl.-Ing.; Bühling, G., Dipl.-Chem.; Kinne, R., Dipl.-Ing.;
Grupe, P., Dipl.-Ing.; Pellmann, H.-B., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte,
8000 München**

72

Erfinder:

**Nishino, Atsushi; Sonetaka, Kazunori; Kimura, Kunio;
Watanabe, Yoshihiro; Kadoma, Osaka (Japan)**

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DE 28 28 613 A 1

2828613

Patentanwälte:
Dipl.-Ing. H. Tiedtke
Dipl. Chem. G. Böhling
Dipl.-Ing. R. Kinne
Dipl.-Ing. P. Grupe
Dipl.-Ing. B. Pellmann
Bavariaring 4, Postfach 20 24 03
8000 München 2
Tel.: 089 - 63 96 53
Telex: 5-24 845 tipat
cable: Germanipatent München
29. Juni 1978
B 8990 / case PG50-7808

Patentansprüche

1. Selbstreinigende Beschichtung, ausgebildet
auf einer Oberfläche eines Gegenstandes, der während seines
15 Gebrauchs erhitzt wird, die dazu dient, Öle und Fette, durch
die sie verschmutzt bzw. mit denen sie bespritzt ist,
durch katalytische Oxidation unter Bildung von gasförmigen
Substanzen zu zersetzen, dadurch gekennzeichnet, daß sie
- 20 eine poröse Schicht einer Grundmasse aus einem anorgani-
schen Bindemittel, die auf der Oberfläche unter Zugabe eines
Mattierungsmittels gebildet wurde, um der Schicht eine matte
Oberfläche zu verleihen,
- 25 einen Katalysator in Form von gleichmäßig in der Schicht
verteilten Teilchen, wobei der Katalysator einen die Oxida-
tion induzierenden Bestandteil enthält, der dazu neigt, als
Ergebnis seiner katalytischen Wirkung seine Farbe zu ändern,
- 30 und ein nicht verfärbendes Material in Form von gleich-
mäßig in der Schicht verteilten Teilchen enthält, das eine
stabile Farbe hat, so daß die Farbänderung des die Oxidation
induzierenden Bestandteils verdeckt wird, wodurch die selbst-
reinigende Beschichtung kaum eine merkliche Verfärbung in-
35 folge der erwähnten Farbänderung zeigt.

2. Selbstreinigende Beschichtung nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß der die Oxidation induzierende
Bestandteil des Katalysators zumindest ein aus Mangandioxid,
Dimangantrioxid und Kupfer(II)-oxid ausgewähltes Metalloxid
5 ist und daß das nicht verfärbende Material ein zusammenge-
setztes Metalloxid ist, das eine ähnliche Farbe hat wie der
die Oxidation induzierende Bestandteil.

3. Selbstreinigende Beschichtung nach Anspruch 2,
10 dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator als weiteren
Bestandteil einen die Zersetzung induzierenden Bestandteil
in Form einer festen Katalysatorsäure enthält.

4. Selbstreinigende Beschichtung nach Anspruch 3,
15 dadurch gekennzeichnet, daß die feste Katalysatorsäure ein
Zeolith ist.

5. Selbstreinigende Beschichtung nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet, daß die feste Katalysatorsäure aus
20 japanischem, säureaktiviertem Ton, aktiviertem Ton, Silicium-
dioxid-Aluminiumoxid-Systemen, Siliciumdioxid-Magnesiumoxid-
Systemen und Aluminiumoxid-Boroxid-Systemen ausgewählt worden
ist.

6. Selbstreinigende Beschichtung nach Anspruch 2,
25 dadurch gekennzeichnet, daß das zusammengesetzte Metalloxid
ein Ferrit ist.

7. Selbstreinigende Beschichtung nach Anspruch 6,
30 dadurch gekennzeichnet, daß sowohl der die Oxidation induzie-
rende Bestandteil als auch der die Zersetzung induzierende
Bestandteil in einer Menge von 5 Gew.% bis 50 Gew.%, bezogen
auf das Gesamtgewicht des anorganischen Bindemittels, des
Mattierungsmittels, des nicht verfärbenden Materials und des
35 Katalysators, vorliegt.

8. Selbstreinigende Beschichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das anorganische Bindemittel eine teilweise verschmolzene Borosilicatglasfritte mit einer Erweichungstemperatur zwischen 400°C und 750°C ist.

5

9. Selbstreinigende Beschichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das nicht verfärbende Material in einer Menge von 10 Gew.% bis 500 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des die Oxidation induzierenden Bestandteils, und in einer Menge von 3 Gew.% bis 40 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der selbstreinigenden Beschichtung, vorliegt.

10

10. Koch-, Brat-, Back- bzw. Grillgerät, nachstehend als Kochgerät bezeichnet, das Vorrichtungen zum Erhitzen eines Kochraums und eine Oberfläche aufweist, die dem Kochraum zugewandt ist, dadurch gekennzeichnet, daß auf dieser Oberfläche eine selbstreinigende Beschichtung nach Anspruch 1 ausgebildet ist.

15

20

11. Kochgerät nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator als zusätzlichen Bestandteil einen die Zersetzung induzierenden Bestandteil in Form einer festen Katalysatorsäure enthält, daß der die Oxidation induzierende Bestandteil zumindest ein aus Mangandioxid, Dimangantrioxid und Kupfer(II)-oxid ausgewähltes Metalloxid ist und daß das nicht verfärbende Material ein zusammengesetztes Metalloxid ist, das eine ähnliche Farbe wie der die Oxidation induzierende Bestandteil hat.

25

30

12. Kochgerät nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die feste Katalysatorsäure ein Zeolith ist und daß sowohl der die Oxidation induzierende Bestandteil als auch der die Zersetzung induzierende Bestandteil in einer Menge von 5 Gew.% bis 50 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des anorganischen Bindemittels, des Mattierungsmittels, des nicht verfärbenden Materials und des Katalysators, vorliegt.

35

2828613

5 13. Kochgerät nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das zusammengesetzte Metalloxid ein Ferrit ist und daß der Ferrit in einer Menge von 10 Gew. % bis 500 Gew. %, bezogen auf das Gewicht des die Oxidation induzierenden Bestandteils, und in einer Menge von 3 Gew. % bis 40 Gew. %, bezogen auf das Gewicht der selbstreinigenden Beschichtung, vorliegt.

10 14. Kochgerät nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Mattierungsmittel ein aus Aluminiumoxid, Siliciumdioxid und Titandioxid ausgewähltes Oxid ist und daß das Mattierungsmittel in einer Menge von 5 Gew. % bis 50 Gew. %, bezogen auf das Gewicht der selbstreinigenden Beschichtung, vorliegt.

15 15. Kochgerät nach einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das anorganische Bindemittel eine teilweise verschmolzene Borosilicatglasfritte mit einer Erweichungstemperatur zwischen 400°C und 750°C ist.

20

809809/0686

2828613

Patentanwälte:
Dipl.-Ing. H. Tiedtke
Dipl.-Chem. G. Bühlung
Dipl.-Ing. R. Kinne
Dipl.-Ing. P. Grupe
Dipl.-Ing. B. Pellmann

Bavariaring 4, Postfach 20 24 03
8000 München 2
Tel.: 0 89 - 53 96 53
Telex: 5-24 845 tipat
cable: Germanlapatent München
29. Juni 1978
B 8990/case PG50-7808

Matsushita Electric Industrial Company, Limited
Osaka / Japan

Selbstreinigende Beschichtung

- 20 Die Erfindung bezieht sich auf Gegenstände, die eine mit einer selbstreinigenden Beschichtung versehene Oberfläche aufweisen, insbesondere auf eine selbstreinigende Beschichtung für die Verwendung bei Kochgeräten.
- 25 Auf dem Gebiet der Kochgeräte, für die Öfen und Herde typische Beispiele darstellen, ist es weithin üblich geworden, den Wänden oder Wandverkleidungen dieser Geräte die Fähigkeit der katalytischen Selbstreinigung zu verleihen, das heißt die Fähigkeit, Öle oder Fette, durch die solche
- 30 Wände beschmutzt oder bespritzt sind, unter Bildung von gasförmigen Substanzen katalytisch zu zersetzen. Nach der US-PS 3 266 477 von Stiles wird eine selbstreinigende Wand vorgesehen, indem man zum Beispiel auf der Wand eine keramische Beschichtung bildet und auf die Oberfläche der Be-
- 35 schichtung in der Weise Teilchen eines Oxidationskatalysators aufbringt, daß die Teilchen teilweise in der Beschichtung

XI

909809/0688

eingebettet sind, größtenteils jedoch gegenüber dem Kochraum freiliegen. Jedoch wird dieses Verfahren als für die praktische Anwendung ungeeignet angesehen, da die Katalysatorteilchen infolge eines Abriebs aus verschiedenen
5 Gründen während der Verwendung der Geräte leicht beschädigt werden, weshalb die Beschichtung ihre Selbstreinigungsfähigkeit nicht über einen befriedigend langen Zeitabschnitt beibehalten kann.

10 Aus der US-PS 3 547 098 von Lee ist als Verbesserung gegenüber dem Verfahren des Patents von Stiles ein Verfahren bekannt, bei dem eine Mischung eines Oxidationskatalysators und einer Glasfritte geschmolzen wird, um den Katalysator in homogener Weise in die Glasgrundmasse einzumischen. Nach
15 diesem Patent wird die Mischung bei einer Temperatur geschmolzen, die oberhalb von etwa 1200°C liegt, das heißt über der Verglasungstemperatur, worauf die Mischung dann in kaltem Wasser abgeschreckt wird, um eine katalytische Fritte zu erhalten. Eine aus der resultierenden Fritte hergestellte,
20 selbstreinigende Beschichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator in permanenter Weise in der gesamten Beschichtung festgehalten wird, wodurch die Beschichtung eine ausgezeichnete Haltbarkeit und eine hohe Abriebfestigkeit erhält.

25 Jedoch hat dieses Verfahren auch bestimmte Nachteile. Das schwierigste Problem ist, daß wegen der Erhitzung des Katalysators auf eine Temperatur über 1200°C eine Verminderung der Aktivität des Katalysators verursacht wird, was
30 kaum zu vermeiden ist. Bei einer solch hohen Temperatur reagiert ein als Katalysator verwendetes Metalloxid leicht mit einem bestimmten Bestandteil der Fritte unter Umwandlung in eine stabile Verbindung, deren katalytische Fähigkeit nur einen Bruchteil der katalytischen Fähigkeit
35 des anfänglichen katalytischen Oxids ausmacht. Die gleich-

mäßige Verteilung des Katalysators oder seines Derivats in der Fritte führt zu dem weiteren Problem, daß das zu beschichtende, metallische Grundmaterial vorher mit einer keramischen Grundierung überzogen werden muß, denn ein
5 direktes Brennen der katalytischen Fritte auf das metallische Grundmaterial führt bei einer hohen Temperatur, z. B. etwa 800°C, die für das Brennen notwendig ist, im allgemeinen zur Korrosion des metallischen Grundmaterials durch die Wirkung des Katalysators. Es stellt ein weiteres Problem
10 dar, daß das Brennen der katalytischen Fritte auf die Grundierung bei einer relativ hohen Temperatur, z. B. bei etwa 700°C oder darüber, durchgeführt werden muß, weil die Fritte eine beträchtlich hohe Menge des Katalysators enthält und daher eine relativ schlechte Haftungseigenschaft
15 hat. Die Anwendung einer solch hohen Brenntemperatur führt zur Vermehrung von Dimensionsfehlern des metallischen Grundmaterials und damit zu einer Erhöhung der Anzahl von unbrauchbaren Erzeugnissen.

20 Aus der US-PS 3 587 556 von Moreland ist bekannt, eine selbstreinigende Beschichtung durch folgende Schritte zu bilden: Herstellung eines Schlickers, in dem eine Glasfritte mit einem pulverisierten Oxidationskatalysator vermischt wird, Aufbringen des Schlickers auf ein metallisches
25 Grundmaterial und Brennen des aufgetragenen Schlickers. Die resultierende Beschichtung weist eine Schicht aus einer porösen Grundmasse auf, die aus Frittenteilchen gebildet ist, die teilweise verschmolzen und auf diese Weise miteinander verbunden sind, und die Katalysatorteilchen sind in der ganzen
30 Schicht dieser Grundmasse verteilt. Dieser Typ einer selbstreinigenden Beschichtung ist der katalytischen Beschichtung nach dem Patent von Stiles sowohl in bezug auf die Abriebbeständigkeit als auch auf die Dauerhaftigkeit der Selbstreinigungsfähigkeit überlegen, und es wird angenommen, daß
35 sie gegenüber der Beschichtung nach dem Patent von Lee einen

Vorteil aufweist, da der Katalysator nicht auf eine Temperatur erhitzt wird, die so hoch ist, daß sie eine Verringerung seiner katalytischen Aktivität verursachen würde.

5 Es ist außerdem bekannt, ein Alkalimetallsilicat anstelle von oder in Kombination mit einer Glasfritte als Träger für Oxidationskatalysatoren zu verwenden.

10 Man kann daher sagen, daß es ein Standardverfahren auf dem Gebiet der Herstellung von selbstreinigenden Beschichtungen darstellt, einen pulverförmigen Oxidationskatalysator gleichmäßig in einer Schicht aus einer porösen Grundmasse, die aus einem anorganischen Bindemittel gebildet ist, zu verteilen.

15 Jedoch blieben bestimmte Probleme im Zusammenhang mit diesem Typ einer selbstreinigenden Beschichtung ungelöst.

20 Es ist eines dieser Probleme, daß der Oxidationskatalysator, der in der Beschichtung vorliegt, bei dem es sich üblicherweise um ein Metalloxid oder um Metalloxide handelt, als Ergebnis der oxidativen Zersetzung von Ölen, mit denen die Beschichtung verschmutzt ist und die in die Beschichtung hineindiffundiert sind, und/oder durch den reduzierenden
25 Effekt der Flamme eines Gasbrenners in dem Kochgerät allmählich reduziert wird. Die Reduktion des Katalysators führt zur Herabsetzung seiner katalytischen Aktivität und ist außerdem in den meisten Fällen von einer Änderung der Farbe des Katalysators begleitet, was mit einem Auftreten von örtlichen
30 und unregelmäßigen Verfärbungen der selbstreinigenden Beschichtung gleichbedeutend ist, wodurch natürlich das Aussehen der Beschichtung beeinträchtigt wird. Aus dem Patent von Stiles ist es bekannt, den teilweise reduzierten Katalysator auf der Beschichtung durch Behandlung mit der Lösung
35 eines starken Oxidationsmittels wie z. B. Wasserstoffperoxid "wiederzubeleben" (zu oxidieren), es ist jedoch unmöglich,

eine solche Behandlung im Haushalt durchzuführen. Dieses Problem muß in der Stufe der Herstellung gelöst werden.

Es stellt ein weiteres Problem dar, daß bekannte
5 selbstreinigende Beschichtungen relativ hohe Temperaturen,
z. B. etwa 300°C, benötigen, um ihre Fähigkeit in befriedi-
gender Weise zu zeigen. Solch hohe Temperaturen werden je-
doch in Kochgeräten kaum verwirklicht. In den meisten der
gebräuchlichen Kochgeräte überschreiten die tatsächlichen
10 Temperaturen selten 300°C, und die Oberflächen der Wände
in diesen Geräten bleiben manchmal auf Temperaturen, die
wesentlich niedriger liegen als die festgesetzte Koch-
temperatur; so bleiben sie z. B. auf einer Temperatur von
etwa 250°C oder sogar auf einer noch niedrigeren Temperatur,
15 wenn die Kochtemperatur 300°C beträgt. Die oxidative Zer-
setzung der Fettsäuren, der Hauptbestandteile von Ölen und
Fetten, die auf eine selbstreinigende Beschichtung spritzen
oder durch die diese Beschichtung verschmutzt wird, läuft
bei Temperaturen, die in Kochgeräten realisierbar sind,
20 relativ langsam ab. Zum Beispiel dauert diese Zersetzung bei
Temperaturen von 250°C bis 300°C etwa 30 min. Selbst wenn
eine Kochtemperatur von 250°C bis 300°C angewendet wird,
wird in vielen Fällen das Heizen beendet, bevor 30 min, vom
Verspritzen der Öle bzw. Fette auf die selbstreinigende
25 Beschichtung an gerechnet, vergangen sind, so daß ein be-
trächtlicher Anteil des verspritzten Materials im unzer-
setzten Zustand verbleibt und an der Beschichtung anhaftet.
Daher neigen Öle oder Schmutzstoffe dazu, sich in wachsenden
Mengen auf der Beschichtung anzusammeln, während ein Koch-
30 gerät wiederholt verwendet wird, so daß es immer schwieriger
wird, eine vollständige Zersetzung des Materials, durch das
die Beschichtung bespritzt bzw. verschmutzt wird, zu er-
reichen. Die Schwierigkeit wird weiter erhöht, wenn die
Beschichtung in bedeutendem Maße mit Ölen, Fetten oder
35 Schmutzstoffen bedeckt ist, da der Katalysator bei einem
solchen Zustand keine ausreichende Luftzufuhr erhält.

909809/0686

Vom praktischen Gesichtspunkt aus sind daher bekannte selbstreinigende Beschichtungen noch nicht völlig zufriedenstellend.

5 Aufgabe der Erfindung sind demnach selbstreinigende Beschichtungen, die auf der Oberfläche eines Gegenstandes, der während seiner Verwendung erhitzt wird, insbesondere auf der Oberfläche eines Kochgeräts, ausgebildet sind und die Aufgabe haben, Öl oder Fett, das auf sie aufgespritzt
10 ist, durch katalytische Oxidation zu zersetzen, wobei diese Beschichtungen die Eigenschaft haben, daß sie bei wiederholter Verwendung des Gegenstandes kaum eine merkliche Verfärbung zeigen und selbst bei relativ niedrigen Temperaturen, z. B. bei 200°C bis 300°C, eine hohe Selbstreinigungsfähigkeit zeigen und diese Fähigkeit lange beibehalten. Die Erfindung bezieht sich des weiteren auf ein Kochgerät, das an
15 einer Oberfläche mit einer solchen selbstreinigenden Beschichtung versehen ist.

20 Gegenstand der Erfindung ist eine selbstreinigende Beschichtung, ausgebildet auf einer Oberfläche eines Gegenstandes, der während seines Gebrauchs erhitzt wird, die dazu dient, Öle und Fette, durch die sie verschmutzt bzw. mit denen sie bespritzt ist, durch katalytische Oxidation
25 unter Bildung von gasförmigen Substanzen zu zersetzen, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine poröse Schicht einer Grundmasse aus einem anorganischen Bindemittel, die auf der Oberfläche unter Zugabe eines Mattierungsmittels gebildet wurde, um der Schicht eine matte Oberfläche zu verleihen,
30 einen Katalysator in Form von gleichmäßig in der Schicht verteilten Teilchen, wobei der Katalysator einen die Oxidation induzierenden Bestandteil enthält, der dazu neigt, als Ergebnis seiner katalytischen Wirkung seine Farbe zu ändern, und ein nicht verfärbendes Material in Form von gleichmäßig in
35 der Schicht verteilten Teilchen enthält, das eine stabile Farbe hat, so daß die Farbänderung des die Oxidation indu-

zierenden Bestandteils verdeckt wird, wodurch die selbst-reinigende Beschichtung kaum eine merkliche Verfärbung infolge der erwähnten Farbänderung zeigt.

5 Als Katalysator wird ein Katalysator von dem Typ eingesetzt, durch den die oxidative Zersetzung von Ölen und Fetten bei erhöhten Temperaturen katalysiert wird. Der Katalysator in der selbstreinigenden Beschichtung enthält vorzugsweise einen festen, sauren Katalysator wie z.B.
10 einen Zeolith als Bestandteil, der die Zersetzung induziert, zusätzlich zu dem vorstehend erwähnten Bestandteil, der die Oxidation induziert, der vorzugsweise ein aus Mangandioxid, Dimangantrioxid und Kupfer(II)-oxid ausgewähltes Metalloxid ist. Es wird auch bevorzugt, ein gemischtes Metalloxid,
15 für das Ferrit ein typisches Beispiel ist, als das Material einzusetzen, durch das die Verfärbung verdeckt wird.

Ein Beispiel für ein anorganisches Bindemittel, das vorzugsweise eingesetzt wird, ist eine Fritte aus Borosilicat-
20 glas, und Beispiele für die bevorzugten Mattierungsmittel sind Aluminiumoxid, Siliciumdioxid und Titandioxid.

Als Grundmaterial, dessen Oberfläche mit der selbst-reinigenden Beschichtung bedeckt werden soll, kann irgendein
25 Metall verwendet werden, das als Konstruktionsmaterial eingesetzt werden kann, und dieses Grundmaterial kann mit einer Grundierung wie z. B. einer Schicht aus einem Email überzogen werden.

30 Die wichtigste Ausführungsform der Erfindung sind Kochgeräte, für die Kochherde typische Beispiele darstellen.

In Fig. 1 wird eine Grundstruktur einer erfindungsgemäßen, selbstreinigenden Beschichtung schematisch im Querschnitt ge-
35 zeigt.

Die Fig. 2 und 5 sind graphische Darstellungen, in denen die Selbstreinigungsfähigkeit von zwei Arten von erfindungsgemäßen Beschichtungen gezeigt wird und

5 die Fig. 3 und 4 sind graphische Darstellungen, in denen die Beständigkeit der Selbstreinigungsfähigkeit der vorstehend erwähnten Beschichtungen gezeigt wird.

10 Fig. 1 dient zur näheren Erläuterung einer Grundstruktur einer erfindungsgemäßen, selbstreinigenden Beschichtung. Mit 10 wird ein Metall als Grundmaterial bezeichnet, das mit einem Emailleüberzug 20 beschichtet ist. Für die Materialien des metallischen Grundmaterials 10 und des Emailleüberzugs 20 gibt es keine besonderen Beschränkungen, jedoch muß die Kombination des Grundmaterials 10 und des 15 Überzugs 20 gegenüber hohen Temperaturen beständig sein. Ein typisches Beispiel für eine Kombination des metallischen Grundmaterials 10 und des Emailleüberzugs 20 ist die Wand eines Kochherdes, die der Verschmutzung bzw. dem Bespritzen durch Fett und andere Materialien ausgesetzt ist, die vom Erhitzen von Nahrungsmitteln herrühren. Auf die Oberfläche 20 des Emailleüberzugs 20 wird eine erfindungsgemäße, selbst- 20 reinigende Beschichtung 30 gebrannt. Im Mikroskop sieht man, daß diese Beschichtung 30 eine poröse Grundmasse 32, die hauptsächlich aus einem anorganischen Bindemittel wie z. B. einer teilweise verschmolzenen Glasfritte besteht, und ein Mattierungsmittel 34 enthält, durch das der Beschichtung 30 eine matte Oberfläche verliehen wird. Feine Katalysatorteil- 25 chen 36, die der Beschichtung 30 die Eigenschaft der Selbstreinigung verleihen, sind gleichmäßig in der Bindemittel-Grundmasse 32 verteilt. Als ein Kennzeichen dieser Beschichtung 30 sind auch feine Teilchen 38 eines nicht verfärbenden Materials gleichmäßig in der Bindemittel-Grundmasse 32 verteilt. Das Bindemittel 32 erfüllt natürlich den Zweck, die 30 Teilchen 36 und 38 miteinander und mit dem Emailleüberzug 20 zu verbinden. Die Beschichtung 30 ist aus den vorstehend 35

beschriebenen Bestandteilen zusammengesetzt, hat jedoch als Ganzes eine homogene, mikroskopisch kleine Poren aufweisende Struktur.

5 Wenn die Oberfläche der selbstreinigenden Beschichtung
30 mit Öl oder Fett verschmutzt bzw. bespritzt ist und die
Beschichtung 30 auf erhöhten Temperaturen, z. B. auf 200°C
bis 300°C gehalten wird, induzieren die in der Beschichtung
10 vorhandenen Katalysatorteilchen 36 die Zersetzung des
verspritzten Öls oder Fettes und deren Oxidation unter Bil-
dung von Kohlendioxid und Wasser. Die Beschichtung 30 gehört
daher dem selbstreinigenden Typ an. Zumindest ein Teil des
Katalysators 36 in der Beschichtung 30 ist ein Metalloxid,
das nachstehend näher erläutert wird. In solchen Fällen, bei
15 denen die Beschichtung 30 mit einer großen Menge Öl oder Fett
verschmutzt ist, wird dem Metalloxid durch die Oxidation des
verspritzten Materials sein Sauerstoff entzogen, da die Be-
schichtung 30 kaum freien Sauerstoff enthält, was dazu führt,
daß zumindest ein Teil der Katalysatorteilchen 36 wegen der
20 Reduktion des katalytischen Metalloxids unter Bildung eines
niederen Oxids eine Verfärbung zeigt. Zum Beispiel wird
 MnO_2 , ein weitverbreiteter, schwarz gefärbter Oxidations-
katalysator, unter Bildung von Mn_3O_4 , das eine rötlich braune
Farbe hat, reduziert. Das nicht verfärbende Material 38
25 jedoch leistet kaum einen Beitrag zu der oxidierenden und
reinigenden Wirkung und verändert seine Farbe nicht. Wenn
die Beschichtung 30 daher eine geeignete Menge eines nicht
verfärbenden Materials enthält, dessen Farbe der Farbe des
katalytischen Metalloxids ähnlich ist, in Kombination mit
30 MnO_2 zum Beispiel ein schwärzliches Ferrit, wird der Anschein
erweckt, daß sich die Farbe der Beschichtung 30 nicht ge-
ändert hat, obwohl mikroskopisch gesehen eine Verfärbung
in der vorstehend beschriebenen Weise stattgefunden hat.
Mit anderen Worten, das nicht verfärbende Material 38 dient
35 dem Zweck, die Verfärbung des Katalysators 36 oder die sich
daraus ergebende Bildung von Flecken auf der Beschichtung 30,

909809/0686

die bei der Benutzung des Kochherdes eintreten, vor dem bloßen Auge zu verbargen und auf diese Weise das ursprüngliche Aussehen der Beschichtung 30 über eine lange Zeitdauer aufrechtzuerhalten.

5

Die Bestandteile einer erfindungsgemäßen, selbstreinigenden Beschichtung werden nachstehend näher erläutert.

(1) Anorganisches Bindemittel

10

Im allgemeinen ist eine Glasfritte ein geeignetes und vorteilhaftes Material für das anorganische Bindemittel in einer erfindungsgemäßen, selbstreinigenden Beschichtung. Daneben können Alkalimetallsilicate wie Natrium-, Kalium- und/oder Lithiumsilicate entweder einzeln oder in Kombination mit einer Glasfritte verwendet werden.

15

Zur Verwendung für die Metallbeschichtung sind verschiedene Typen von Glasfritten im Handel erhältlich. Sie werden eingeteilt in Hochtemperaturfritten, die bei Temperaturen über 750°C gebrannt werden (Anwendung hauptsächlich für Stahlbleche), und in Tieftemperaturfritten, die bei Temperaturen über 500°C gebrannt werden (Anwendung hauptsächlich für Aluminiumbleche). Hinsichtlich der Zusammensetzung werden im Handel erhältliche Fritten eingeteilt in Phosphatfritten, Bleifritten und in die am meisten verbreiteten Borosilicatifritten. Grundsätzlich können alle diese Fritten erfindungsgemäß verwendet werden. Unter Berücksichtigung der Temperaturen, die an den Wandoberflächen in Kochgeräten herrschen, wird die Verwendung von Fritten bevorzugt, die bei Temperaturen über 500°C gebrannt werden können. Jedoch ist die Verwendung einer Phosphatfritte nicht erwünscht, weil die Herstellung dieses Frittentyps eine Umweltverschmutzung verursacht. In dem Fall, daß die erfindungsgemäße, selbstreinigende Beschichtung in einem Kochgerät verwirklicht ist, ist die Verwendung einer Bleifritte vom Gesichtspunkt der

20

25

30

35

Erhaltung der Nahrungshygiene und der Sicherung der Gesundheit aus unerwünscht. Durch diese Bedingungen wird nahegelegt, geeigneterweise eine Borosilicatfritte zu verwenden. Jedoch sollte darauf geachtet werden, daß die meisten im Handel erhältlichen Borosilicatfritten Sb_2O_3 , PbO und/oder CdO enthalten, die sowohl vom Gesichtspunkt der Nahrungshygiene aus als auch zur Verhinderung der Umweltverschmutzung unerwünscht sind. Vorzugsweise wird eine Borosilicatfritte verwendet, die keine dieser schädlichen Verbindungen enthält.

10

Die im Hinblick auf die Brenntemperatur und die Sicherung der Gesundheit am meisten bevorzugte der erfindungsgemäß als Bindemittelmaterial verwendbaren Frittenmassen hat nachstehende Zusammensetzung:

15

SiO_2	15 - 60 Gew.-%
B_2O_3	9 - 35 "
Na_2O	10 - 30 "
Li_2O	0 - 20 "
K_2O	0 - 10 "
CaO	0 - 10 "
Al_2O_3	1 - 25 "

20

Ein anderer wichtiger Punkt ist die Verwendung einer Fritte, die bezüglich des Ausdehnungskoeffizienten des metallischen Grundmaterials, auf das die selbstreinigende Beschichtung aufgebracht wird, einen geeigneten thermischen Ausdehnungskoeffizienten hat. Zum Beispiel beträgt der thermische Ausdehnungskoeffizient im Temperaturbereich von $100^{\circ}C$ bis $600^{\circ}C$ für Eisen $(130 - 150) \times 10^{-7} \text{ Grad}^{-1}$, für Kupfer $(170 - 180) \times 10^{-7} \text{ Grad}^{-1}$ und für Aluminium $(200 - 300) \times 10^{-7} \text{ Grad}^{-1}$. Im Hinblick auf diese Werte und auf die Temperaturen, denen das beschichtete, metallische Grundmaterial, z. B. die Wand eines Kochherdes, ausgesetzt ist, wird vorzugsweise eine Fritte verwendet, deren Ausdehnungskoeffizient bei der Anwendung für ein Grundmaterial aus Stahl

25

30

35

(85 - 150) $\times 10^{-7}$ Grad $^{-1}$ und bei der Anwendung für ein Grundmaterial aus Aluminium (130 - 170) $\times 10^{-7}$ Grad $^{-1}$ beträgt.

5 Wenn die selbstreinigende Beschichtung auf einer Grundierung wie z. B. einem Email gebildet wird, sollten bei der Auswahl einer Fritte auch die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Grundierungsmaterials berücksichtigt werden. Es ist nicht wünschenswert, eine Fritte
10 zu verwenden, deren Erweichungstemperatur übermäßig hoch liegt, da das Brennen einer solchen Fritte möglicherweise zu einer Herabsetzung der Aktivität des Katalysators und/oder zu einer Vermehrung von Dimensionsfehlern des metallischen Grundmaterials führt. Die vorstehend angegebene
15 Frittenmasse, von der erwähnt wurde, daß sie am meisten zu bevorzugen ist, hat eine Erweichungstemperatur zwischen 400°C und 750°C.

(2) Mattierungsmittel

20 Email für Haushaltsgeräte werden üblicherweise zur Verbesserung des Aussehens und der Abrieb- und Kratzfestigkeit unter solchen Bedingungen gebrannt, daß sie eine glänzende Oberfläche erhalten. Auch bei der erfindungsgemäßen, selbstreinigenden Beschichtung handelt es sich um eine Art
25 von Emailleschicht, diese Beschichtung muß jedoch porös sein und eine große spezifische Oberfläche haben, damit das Öl durch die Beschichtung leicht absorbiert wird und mit dem in der Beschichtung enthaltenen Katalysator in einer großen
30 Kontaktfläche in Berührung kommt. Aus diesem Grunde wird als ein Bestandteil der selbstreinigenden Beschichtung ein Mattierungsmittel verwendet, d. h., eine Substanz, durch die der Emaillebeschichtung eine raue oder matte Oberfläche verliehen wird, so daß die Beschichtung die Eigenschaft er-
35 hält, einen auf sie auffallenden Lichtstrahl unregelmäßig zu reflektieren.

Typische Beispiele für Mattierungsmittel sind Aluminium-
oxid, Siliciumdioxid, Zirkoniumoxid und Titandioxid. Üblicher-
weise wird in der Praxis ein Mattierungsmittel in der Stufe
der Herstellung eines Schlickers, d. h. einer eine Fritte
5 enthaltenden Paste oder eines eine Fritte enthaltenden Breis,
mit der Glasfritte vermischt. Wenn ein Mattierungsmittel zu
den Rohmaterialien für die Fritte hinzugegeben wird, führt
das Schmelzen der resultierenden Mischung dazu, daß das
Mattierungsmittel in die Glasstruktur eingemischt und ein
10 Bestandteil des Glases wird, so daß die auf diese Weise her-
gestellte Fritte keine matte Oberfläche ergibt. Wenn das
gleiche Mattierungsmittel in der Stufe der Herstellung eines
Schlickers mit einer Fritte vermischt wird, reagiert das
Mattierungsmittel nicht mit der Fritte, während der Schlicker
15 auf ein zu beschichtendes Substrat gebrannt wird, sondern
kann in der resultierenden Beschichtung bzw. Glasgrundmasse
in Form einer teilchenförmigen, unabhängigen festen Phase
dispergiert werden. Es ist daher notwendig, daß ein Mattie-
rungsmittel für die Verwendung in einer erfindungsgemäßen
20 Beschichtung die Eigenschaft hat, ausreichend hitzebeständig
zu sein und bei den für das Brennen der Fritten benötigten
Temperaturen nicht mit den bevorzugten Fritten zu reagieren.
Zahlreiche Oxide, z. B. Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZnO , CaO , MgO und
 ZrO_2 , erfüllen diese Voraussetzungen. Es ist natürlich mög-
25 lich, zwei oder mehrere dieser Oxide gemeinsam zu verwenden.
Weiterhin kann eine Vielzahl von Metallverbindungen einge-
setzt werden, aus denen sich beim Brennen an der Luft je-
weils die vorstehend genannten Metalloxide bilden. Vom prak-
tischen Gesichtspunkt aus ist jedoch die Verwendung von
30 Aluminiumoxid, Siliciumdioxid und/oder Titandioxid am
meisten zu bevorzugen.

Aluminiumoxid ist ein ausgezeichnetes Mattierungsmittel
für eine selbstreinigende Beschichtung, und es reicht aus,
35 ein handelsübliches Produkt einzusetzen. Die Eigenschaften
einer aluminiumoxidhaltigen, selbstreinigenden Beschichtung

werden durch die kristalline Modifikation des Aluminium-
oxids nicht beeinflusst, aus wirtschaftlichen Gründen ist
jedoch α - Al_2O_3 das geeignetste Aluminiumoxid. Es ist mög-
lich, anstelle von Aluminiumoxid ein Aluminiumsalz wie z.B.
5 Aluminiumsulfat oder Aluminiumhydroxid zu verwenden, jedoch
wird die Verwendung von Aluminiumoxid bevorzugt, weil es
im Falle der Umwandlung eines Aluminiumsalzes unter Bildung
von Aluminiumoxid in der Stufe des Brennens schwierig ist,
die Teilchengröße des resultierenden Aluminiumoxids zu
10 steuern.

In bezug auf Siliciumdioxid ist festzustellen, daß es
voll ausreicht, im Handel erhältliches Siliciumdioxid aus
einem natürlichen Vorkommen zu verwenden. Siliciumdioxid
15 ist ein billiges Material und stellt ein gutes Mattierungs-
mittel für eine erfindungsgemäße Beschichtung dar.

Außer diesen Oxiden können bestimmte Typen von Tonen
wie zum Beispiel aktivierter Ton, japanischer, säureaktivier-
ter Ton, Bentonit und Kaolin erfindungsgemäß als Mattierungs-
20 mittel verwendet werden.

In der fertigen, selbstreinigenden Beschichtung führt
die Gegenwart der Teilchen des Mattierungsmittels zu mikro-
25 skopisch kleinen Zwischenräumen in der aus der Fritte er-
haltenen Glasgrundmasse, wodurch die Grundmasse porös ge-
macht wird. Die Porosität der Glasgrundmasse oder der selbst-
reinigenden Beschichtung kann daher reguliert werden, indem
man die Menge und/oder die Teilchengröße des Mattierungs-
30 mittels variiert, obwohl die Porosität auch von anderen
Faktoren, wie zum Beispiel von der Zusammensetzung der Fritte,
von der zur Bildung der Beschichtung angewandten Brenntempe-
ratur und von dem Typ und der Menge des Katalysators abhängt.

35 Auch die Selbstreinigungsfähigkeit der Beschichtung
wird durch die Teilchengröße des Mattierungsmittels beein-

flußt. Wenn das Mattierungsmittel eine zu kleine Teilchengröße hat, hat die Oberfläche der Beschichtung eine sehr geringe Rauigkeit, oder, mit anderen Worten, die "matte" Oberfläche ist nahezu glatt. Da Öl, das auf eine solche Oberfläche gespritzt wird, kaum durch die Beschichtung absorbiert wird, wird das Öl nicht vollständig zersetzt und oxidiert, sondern es verwandelt sich in lackartige (klebrige) und unansehnliche Rückstände. Wenn das Mattierungsmittel andererseits mit einer zu großen Teilchengröße verwendet wird, führt dies dazu, daß die Festigkeit der Glasgrundmasse oder deren Fähigkeit, als Bindemittel zu wirken, herabgesetzt wird, so daß die Beschichtung als Ganzes eine schlechte Haftung und Abriebfestigkeit erhält. Außerdem wird in diesem Falle die Verarbeitbarkeit des Schlickers beeinträchtigt, so daß es schwierig wird, die selbstreinigende Beschichtung in Form einer Emailleschicht mit guten Eigenschaften herzustellen. Die Teilchengröße des Mattierungsmittels beträgt vorzugsweise 74 μm bis 40 μm (200 mesh bis 350 mesh).

Im allgemeinen steigt die Porosität der selbstreinigenden Beschichtung an und wird die Selbstreinigungsfähigkeit der Beschichtung verbessert, wenn die Menge des Mattierungsmittels erhöht wird. Jedoch wird durch eine Erhöhung der Menge des Mattierungsmittels eine Herabsetzung der Haftfestigkeit und der Abriebbeständigkeit der Beschichtung verursacht, da eine Erhöhung der Menge des Mattierungsmittels eine relative Verminderung der Menge des anorganischen Bindemittels bedeutet, was natürlich dazu führt, daß die Haftung der Beschichtung an dem metallischen Grundmaterial (oder an einer Grundierung) unzureichend wird und daß außerdem die Beschichtung wegen des vergrößerten Unterschieds in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Beschichtung und des metallischen Grundmaterials zur Rißbildung neigt. Wenn man diese Tendenzen berücksichtigt, ist die Verwendung des Mattierungsmittels in einer Menge von 5 Gew.% bis 50 Gew.%, insbesondere von 10 Gew.%

bis 40 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der selbstreinigenden Beschichtung, zu bevorzugen.

(3) Katalysator

5

Fettsäuren mit etwa 15 bis 22 C-Atomen, für die Palmitinsäure, Stearinsäure, Oleinsäure, Linolsäure und Linolensäure typische Beispiele darstellen, sind die Hauptbestandteile der Schmutzstoffe, von denen die selbstreinigende Beschichtung durch die Wirkung des in ihr befindlichen Katalysators gereinigt werden soll. Diese Fettsäuren gehen in einer Atmosphäre hoher Temperatur eine oxidative Polymerisation ein und wandeln sich in "Nahrungsmittelschmutzstoffe" um, die an den Wänden von Herden bzw. Öfen, die keine Selbst-

10

15

20

reinigungsfähigkeit haben, fest anhaften. Der Katalysator in der selbstreinigenden Beschichtung hat die Funktion, die oxidative Zersetzung dieser Fettsäuren in monomerer Form unter Bildung von gasförmigen Substanzen wie zum Beispiel Kohlendioxid und Wasser bei mäßig erhöhten Temperaturen einzuleiten oder zu beschleunigen. Daher wird der Katalysatorbestandteil einer erfindungsgemäßen, selbstreinigenden Beschichtung zumindest zum Teil in Form eines als Oxidationskatalysator bekannten Metalloxids eingesetzt.

25

Wie schon beschrieben wurde, vergeht eine beträchtliche Zeit, bis die vorstehend erwähnten Fettsäuren durch die Wirkung eines katalytischen Metalloxids bei Temperaturen von 200°C bis 300°C oxidativ zersetzt worden sind. Es ist vermutlich ein Hauptgrund für die Langsamkeit der oxidativen Zersetzung, daß diese nicht durch direkte Oxidation der Fettsäuren, sondern in zwei Stufen erfolgt, wobei in der ersten Stufe Kohlenstoffbindungen in den Fettsäuren gespalten und in der zweiten Stufe die resultierenden, niederen Fettsäuren unter Bildung von Kohlendioxid und Wasser mit Sauerstoff umgesetzt werden.

30

35

Aufgrund der vorstehenden Betrachtungen wird es in hohem Maße bevorzugt, daß die selbstreinigende Beschichtung zusammen mit einem als Oxidationskatalysator dienenden Metalloxid eine Substanz enthält, durch die die Zersetzung von Fettsäuren unter Bildung von niederen Fettsäuren oder anderen Verbindungen katalysiert wird. Dies stellt ein Kennzeichen der Erfindung dar.

(3-A) Oxidationskatalysator

10

Eine Vielzahl von Metallen und Metallverbindungen sind als Oxidationskatalysatoren und als katalytische Bestandteile von selbstreinigenden Beschichtungen bekannt. Aufgrund von Überlegungen hinsichtlich der chemischen und physikalischen Eigenschaften der einzelnen katalytischen Substanzen als Bestandteil einer selbstreinigenden Beschichtung, insbesondere im Hinblick auf die Sicherung der Gesundheit, eine unerhebliche Umweltverschmutzung, die katalytische Wirkung auf Öle und Fette, die Härte ihrer Teilchen und ihre färbende Wirkung werden erfindungsgemäß als bevorzugte Oxidationskatalysatoren Mangandioxid (MnO_2), Dimangantrioxid (Mn_2O_3) und Kupfer(II)-oxid (CuO) ausgewählt.

20

Was die Manganoxide betrifft, so ist elektrolytisches Mangandioxid ($\gamma\text{-MnO}_2$) im Hinblick auf seine katalytische Aktivität und darauf, daß es bei stabilem Preis in konstanter Reinheit und Qualität erhältlich ist, das geeignetste Material. Es ist jedoch zulässig, einen anderen Manganoxidtyp oder alternativ ein manganhaltiges Material zu verwenden, das beim Brennen an der Luft entweder Mangandioxid oder Dimangantrioxid ergibt, zum Beispiel Mangancarbonat und Manganerze.

25

30

Was das Kupfer(II)-oxid betrifft, so ist die Verwendung von basischem Kupfercarbonat $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ gegenüber der Verwendung von CuO zu bevorzugen, weil ein Schlicker zur Herstellung einer selbstreinigenden Beschichtung, der basisches

35

909809/0686

Kupfercarbonat enthält, eine gute Kolloidstabilität zeigt und beim Brennen eine Beschichtung ergibt, die Kupfer(II)-oxid mit einer hohen katalytischen Aktivität enthält.

5 Die Stabilität des Kolloids in einem Schlicker zur
Herstellung einer selbstreinigenden Beschichtung und die
Aktivität des Katalysators in der hergestellten Beschichtung
werden durch die Teilchengröße des Oxidationskatalysators
oder seines Rohmaterials beeinflusst. Daher wird bevorzugt,
10 daß der Oxidationskatalysator oder sein Rohmaterial eine
mittlere Teilchengröße zwischen 0,8 μm und 20 μm haben,
wobei zur Bedingung gestellt wird, daß mindestens 90 Gew. %
der Teilchen durch ein Sieb mit einer lichten Maschen-
weite von 44 μm (325 mesh) hindurchgehen. Die Verwendung
15 von zu großen Katalysatorteilchen führt dazu, daß es wegen
der Sedimentation der Katalysatorteilchen in dem Schlicker
schwierig ist, einen stabilen Schlicker zu erhalten. Außer-
dem besteht die Möglichkeit, daß sich zu große Katalysator-
teilchen in einer Basisschicht der Beschichtung ansammeln,
20 was zum Ergebnis hat, daß der Katalysator die ihm inne-
wohnende Aktivität nicht zeigen kann und unerwünschterweise
das metallische Grundmaterial oxidiert oder korrodiert.
Auch die Verwendung von übermäßig kleinen Katalysatorteilchen
ist unerwünscht, da solche Teilchen dazu neigen, sich nicht
25 gleichmäßig in dem Schlicker zu verteilen, sondern auf der
Oberfläche des Schlickers zu schwimmen. Außerdem kann eine
selbstreinigende Beschichtung, die übermäßig kleine Kataly-
satorteilchen enthält, kaum eine gute, matte Oberfläche
haben, und es besteht manchmal die Neigung, daß in einer
30 solchen Beschichtung sehr kleine Risse auftreten.

Die Menge des Oxidationskatalysators beträgt geeigneter-
weise 5 Gew. % bis 50 Gew. %, bezogen auf die Menge der in
einem Schlicker für die Herstellung einer selbstreinigenden
35 Beschichtung enthaltenen, notwendigen Feststoffe. Die Menge
des Oxidationskatalysators in der Beschichtung beträgt mit

anderen Worten 5 Gew. % bis 50 Gew. %, bezogen auf das Gesamtgewicht des Bindemittels, des Mattierungsmittels, des nicht verfärbenden Materials und des Katalysators. Wenn die Menge des Oxidationskatalysators unter 5 Gew. % liegt, erhält die Beschichtung eine unbefriedigende Selbstreinigungsfähigkeit, und es wird relativ schwierig, der Beschichtung eine gewünschte Färbung zu verleihen. Wenn andererseits eine selbstreinigende Beschichtung mehr als 50 Gew. % des Oxidationskatalysators enthält, neigt die Beschichtung zu einer unbefriedigenden mechanischen Festigkeit und Haftung an dem metallischen Grundmaterial oder an einer Grundierschicht.

(3-B) Zersetzungskatalysator

Um die Zersetzung von Ölen und Fetten zu katalysieren, wird erfindungsgemäß eine feste Säure als Katalysator eingesetzt.

Der Ausdruck "feste Säure" bezieht sich allgemein auf eine feste Substanz, die die Eigenschaft einer Säure hat, d. h. auf eine Substanz, die in der Lage ist, Protonen abzugeben oder ein Elektronenpaar aufzunehmen. Eine katalytische Substanz, die als eine feste Säure definiert werden kann, wird nachstehend als "feste Katalysatorsäure" bezeichnet.

Im allgemeinen tritt eine starke Erhöhung der katalytischen Aktivität einer festen Katalysatorsäure ein, wenn die Ionenaustauschgeschwindigkeit ansteigt, was wahrscheinlich an der Bildung eines stark sauren Punktes liegt, d. h. einer Stellung, bei der die Säureeigenschaft durch Ionenaustausch beibehalten wird.

Beispiele für feste Katalysatorsäuren, die für die erfindungsgemäße Beschichtung verwendet werden können, sind natürliche Zeolithe, synthetische Zeolithe, japanischer säureaktivierter Ton und aktivierter Ton, wobei Derivate dieser Substanzen eingeschlossen sind, und des weiteren

2828613

Aluminiumoxid-Siliciumdioxid-, Siliciumdioxid-Magnesiumoxid- und Aluminiumoxid-Boroxid-Systeme. Von den genannten Stoffen werden natürliche und synthetische Zeolithe bevorzugt.

5 Der Begriff "natürliche Zeolithe" bezieht sich auf eine Vielzahl von Mineralien, die zur Gruppe der Zeolith-
mineralien gehören und bei denen es sich um Alumosilicate handelt, in denen eines oder mehrere andere metallische
Elemente wie zum Beispiel Na, Ca und/oder Mg enthalten sind.
10 Entsprechend der Einteilung der Silicatmineralien gehören die natürlichen Zeolithe zu den Tectosilicaten, die kristallographisch durch eine räumliche Netzwerkstruktur gekennzeichnet sind.

15 Die natürlichen Zeolithe, die in die Natrolithgruppe, Laumontitgruppe, Gismonditgruppe, Heulanditgruppe, Stilbitgruppe, Phillipsitgruppe und andere Gruppen eingeteilt werden können, werden in den Handel gebracht, nachdem sie einem
Verfahren unterzogen wurden, bei dem das rohe Erz durch
20 Wärmeeinwirkung getrocknet, das getrocknete Erz pulverisiert und das Pulver zur Erzielung eines geeigneten Bereichs von Teilchengrößen gesiebt wurde.

Synthetische Zeolithe sind seit etwa 1945 entwickelt
25 worden und gegenwärtig mit einer Vielzahl von Zusammensetzungen im Handel erhältlich. Im allgemeinen können die synthetischen Zeolithe durch die nachstehend angegebene Formel beschrieben werden, worin einwertige und zweiwertige Metallionen mit M^I bzw. M^{II} bezeichnet werden:

30 $(M_2^I, M^{II})O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O.$

Gegenwärtig werden synthetische Zeolithe in weitem Umfang
als Molekularsiebe verwendet. Typische Beispiele sind Zeolith A,
35 Zeolith X, Zeolith Y und Zeolith L, die alle von Union Carbide Corp. hergestellt werden.

909809/0686

Eine selbstreinigende Beschichtung, die sowohl eine feste Katalysatorsäure der vorstehend beschriebenen Klasse als auch einen Oxidationskatalysator (das vorstehend beschriebene Oxid von Mangan oder Kupfer) enthält, hat selbst bei relativ niedrigen Temperaturen eine ausgezeichnete katalytische Aktivität oder Selbstreinigungsfähigkeit und behält diese Fähigkeit über eine lange Zeitperiode bei. Obwohl die Ursache für die genannten Eigenschaften der Beschichtung und der Mechanismus, mit dem die feste Katalysatorsäure sich an der Spaltung von Kohlenstoffbindungen der Fettsäuren beteiligt, noch nicht vollständig bestätigt worden sind, kann folgendermaßen erläutert werden, auf welche Weise ein synthetischer Zeolith zu dem Selbstreinigungsprozeß beiträgt:

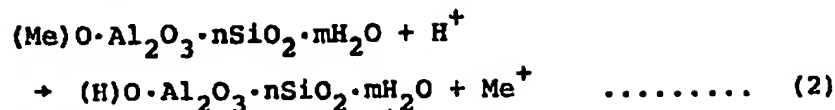
Wenn das Alkalimetallion eines Zeoliths gegen ein zwei- oder dreiwertiges Metallion oder gegen ein Wasserstoffion ausgetauscht wird, ergibt sich aus dem Zeolith eine starke, feste Säure. Eine solche feste Säure hat eine viel stärkere Acidität als ein typischer Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Katalysator. Es wird angenommen, daß die Bildung einer solchen starken, festen Säure die Ursache für die katalytische Wirkung der Zeolithe auf Fettsäuren ist. Diese Eigenschaft von Zeolithen hat eine große Aufmerksamkeit erregt und ist gegenwärtig beim katalytischen Cracken von Petroleum und auch bei einer Vielzahl von katalytischen Carboniumionreaktionen von industrieller Bedeutung.

Es wird angenommen, daß die oxidative Zersetzung von Ölen oder Fettsäuren durch die Wirkung eines synthetischen Zeoliths und eines Oxidationskatalysators bei erhöhten Temperaturen über die nachstehend angegebenen Reaktionen abläuft, wobei Me ein einwertiges Metallatom bedeutet.

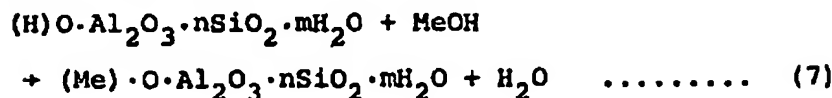
2828613



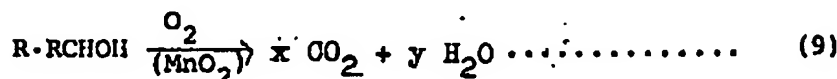
5



10



15



20

Gleichung (1) zeigt die Dissoziation einer Carbonsäure R-COOH; und Gleichung (2) zeigt das Auftreten eines Ionenaustausches in dem Zeolith, nämlich den Austausch des Metalls Me gegen das bei der Dissoziation gebildete H^+ . Der Zeolith wandelt sich dabei in eine starke, feste katalysatorsäure

25

um. Das bei der Dissoziation der Carbonsäure gebildete Anion R-COO^- reagiert nach Gleichung (3) mit dem Kation Me^+ , das bei dem Ionenaustausch erhalten wurde. Das bei dieser Reaktion gebildete Salz R-COOMe reagiert nach Gleichung (4) unter

30

Decarboxylierung und führt zu einem Keton R-CO-R und dem Carbonat des Metalls Me. Dieses Carbonat zersetzt sich unter Bildung von gasförmigem Kohlendioxid und einem Oxid des Metalls Me, wie in Gleichung (5) gezeigt wird. Dieses Oxid ist in hohem Maße hygroskopisch und wandelt sich daher nach Gleichung (6) in das Hydroxid von Me um. Der Zeolith, der

35

den Ionenaustausch nach Gleichung (2) eingegangen ist, wird

909809/0686

2828613

durch Reaktion mit dem Metallhydroxid wieder zurückgebildet, was in Gleichung (7) gezeigt wird. Währenddessen wird das bei der Reaktion nach Gleichung (4) gebildete Keton durch gasförmigen Wasserstoff unter Bildung eines sekundären Alkohols reduziert. Diese Reduktionsreaktion wird in Gleichung (8) gezeigt. Wie in Gleichung (9) gezeigt wird, reagiert dieser Alkohol mit Luftsauerstoff unter der katalytischen Wirkung von zum Beispiel MnO_2 und zersetzt sich unter Bildung von Kohlendioxid und Wasser.

Eine feste Katalysatorsäure kann als alleiniger katalytischer Bestandteil einer selbstreinigenden Beschichtung verwendet werden, es ist jedoch viel wünschenswerter, eine feste Katalysatorsäure, insbesondere einen Zeolith, zusammen mit einem Oxidationskatalysator (Metalloxid) zu verwenden, was aus den vorstehenden Erläuterungen verständlich ist. Durch die gemeinsame Verwendung dieser beiden Arten von Katalysatoren wird es möglich, eine selbstreinigende Beschichtung zu erhalten, die über einen weiten Temperaturbereich, der sich von etwa 200°C bis etwa 300°C erstreckt, eine hohe Reinigungsfähigkeit zeigt.

Die Menge der festen Katalysatorsäure beträgt geeigneterweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Menge der in einem Schlicker für die Herstellung einer selbstreinigenden Beschichtung enthaltenen, notwendigen Feststoffe. Die Menge der festen Katalysatorsäure in der Beschichtung beträgt mit anderen Worten 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Bindemittels, des Mattierungsmittels, des Oxidationskatalysators, der festen Katalysatorsäure und des nicht verfärbenden Materials. Wenn die Menge der festen Katalysatorsäure unter 5 Gew.-% liegt, kann die Beschichtung kaum als eine Beschichtung angesehen werden, die zwei Katalysatorbestandteile enthält, so daß sich die Ölreinigungsfähigkeit dieser Beschichtung kaum von derjenigen einer entsprechenden Beschichtung unterscheidet, die ein Metalloxid (einen

909809/0686

Oxidationskatalysator) als alleinigen katalytischen Bestandteil enthält. Wenn man die feste Katalysatorsäure in der Beschichtung in einer Menge von mehr als 50 Gew.% einsetzt, neigt die Beschichtung zur Rißbildung und/oder dazu, eine unbefriedigende Haftung zu zeigen.

Wie aus der vorstehenden Beschreibung des Mattierungsmittels hervorgeht, dient eine feste Katalysatorsäure wie zum Beispiel ein Zeolith auch als ein Mattierungsmittel für die Beschichtung.

(4) Nichtverfärbendes Material

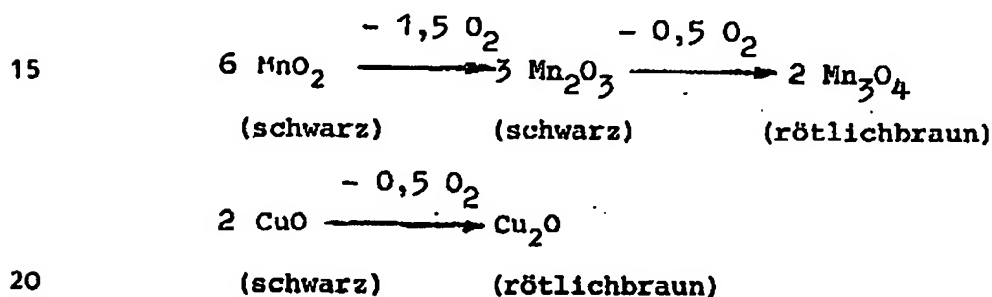
Ein nicht verfärbendes bzw. die Verfärbung verdeckendes Material ist ein für eine erfindungsgemäße, selbstreinigende Beschichtung charakteristischer Zusatzstoff. Dieses Material hat die Aufgabe, eine wahrnehmbare Verfärbung der Beschichtung zu verhindern, während der Katalysator in der Beschichtung an der oxidativen Zersetzung von verspritzten Ölen teilnimmt oder einer reduzierenden Flamme ausgesetzt ist. Daher muß eine Substanz verwendet werden, deren Farbe zu der Farbe des Katalysators paßt und die weder beim Erhitzen in einer oxidierenden noch beim Erhitzen in einer reduzierenden Atmosphäre verfärbt.

Der Mechanismus der Verfärbung einer selbstreinigenden Beschichtung, von der der katalytische, oxidierende Effekt der Beschichtung begleitet ist, wird im folgenden zusammenfassend erläutert:

Die Reinigung der Beschichtung bzw. die oxidative Zersetzung des Öls oder Fettes, mit dem die Beschichtung verschmutzt ist, wird durch die der Luft ausgesetzte Oberfläche der Beschichtung bewirkt. Wenn jedoch das aufgespritzte bzw. verschmutzende Material in einer großen Menge vorliegt und in die Beschichtung hineindiffundiert, kann der diffundierte

2828613

Anteil des Öls kaum mit dem Sauerstoff der Luft reagieren, sondern der Sauerstoff wird durch den diffundierten Anteil den Teilchen des in der Beschichtung befindlichen Oxidationskatalysators entnommen, so daß auch in diesem Fall die Reinigung erreicht wird, was jedoch von einer teilweisen Reduktion des Oxidationskatalysators, d. h. des Metalloxids, unter Bildung eines niederen Oxids begleitet ist. Der reduzierte Anteil des Oxidationskatalysators zeigt eine Farbänderung, so daß eine örtliche Verfärbung der Beschichtung eintritt. Zum Beispiel verfärben sich die geeignetsten, katalytischen Metalloxide MnO_2 bzw. CuO bei der Reduktion in folgender Weise:



Wenn die Beschichtung zusammen mit entweder MnO_2 oder CuO eine schwarze oder schwärzlich-braune Substanz als nicht verfärbendes Material enthält, hat das nicht verfärbende Material die Aufgabe, die örtliche Verfärbung der Beschichtung, die der teilweisen Reduktion des katalytischen Oxids zuzuschreiben ist, zu verbergen, so daß der Anschein erweckt wird, daß sich die Farbe der Beschichtung nicht verändert hat.

Das nicht verfärbende Material ist wünschenswerterweise chemisch stabil, es ist jedoch auch zulässig, eine Substanz zu verwenden, die unter den Bedingungen, bei denen das katalytische Oxid reduziert wird, ohne Farbänderung reduziert werden kann. Da die bevorzugten Oxidationskatalysatoren, Mangandioxid, Dimangantrioxid und Kupfer(II)-oxid, alle schwarz ge-

909809/0686

färbt sind (weshalb eine erfindungsgemäße, selbstreinigende Beschichtung im allgemeinen eine schwärzlich-braune Farbe hat), wird als nicht verfärbendes Material vorzugsweise eine schwarze oder schwärzliche Substanz verwendet. Wenn man
5 auch andere Faktoren berücksichtigt, ist die Verwendung eines Ferrits am meisten zu bevorzugen.

Ferrite sind eine Gruppe von zusammengesetzten Metalloxiden, die eine schwarze oder schwärzlichbraune Farbe haben und die durch die allgemeine Formel $MO \cdot Fe_2O_3$, worin M ein
10 zweiwertiges Metallatom wie Mn, Fe, Co, Ni, Cu oder Zn bedeutet, beschrieben werden. Daher paßt die Farbe eines jeden Ferrits zu der Grundmasse, die das katalytische Oxid enthält, weshalb jeder Ferrit hinsichtlich des Verbergens der Verfärbung des katalytischen Oxids effektiv ist. Ein größerer Verbergungseffekt kann erzielt werden, wenn man einen Ferrit verwendet, der eine relativ große Menge von Eisenoxiden enthält.
15 Aus dem vorstehend Beschriebenen geht jedoch hervor, daß die Farbe des erfindungsgemäß eingesetzten, nicht verfärbenden Materials nicht auf Schwarz oder ein schwärzliches Braun beschränkt ist.
20

Das nicht verfärbende Material hat wünschenswerterweise fast die gleiche Teilchengröße wie der Oxidationskatalysator, damit dieses Material zusammen mit dem Katalysator gleichmäßig
25 in der Beschichtung verteilt ist und in vollem Ausmaß seinen Verbergungseffekt zeigt.

Auch die Menge, in der das nicht verfärbende Material in der Beschichtung vorliegt, ist wichtig. Wünschenswerterweise
30 werden 0,1 Gew.T. bis 5 Gew.T., vorzugsweise 0,3 Gew.T. bis 5 Gew.T. des nicht verfärbenden Materials pro Gewichtsteil des Oxidationskatalysators verwendet, wobei vorausgesetzt wird, daß das nicht verfärbende Material in einer Menge von 3 Gew. %
35 bis 40 Gew. %, vorzugsweise von 5 Gew. % bis 40 Gew. %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtung, vorliegt. Wenn das

5 Gewichtsverhältnis des nicht verfärbenden Materials zu dem Oxidationskatalysator kleiner als 1/10 ist, kann man die Verfärbung des Katalysators wahrnehmen. Wenn andererseits mehr als 5 Gew.T. des nicht verfärbenden Materials pro Gewichtsteil des Oxidationskatalysators verwendet werden, wird die Selbstreinigungsfähigkeit der Beschichtung herabgesetzt. Wenn das nicht verfärbende Material in einer Menge vorliegt, die weniger als 3 Gew.% der Beschichtung beträgt, während das Gewichtsverhältnis dieses Materials zu dem Oxidationskatalysator in den vorstehend angegebenen Grenzen liegt, wird die Selbstreinigungsfähigkeit der Beschichtung wegen des geringen Katalysatorgehalts unzureichend. Es ist auch ungünstig, die Menge dieses Materials über 40 Gew.% der Beschichtung hinaus zu erhöhen, weil dies von einem Anstieg der Katalysatormenge begleitet ist, was zur Folge hat, daß es schwierig wird, eine gute matte Oberfläche zu erhalten.

(5) Mahlhilfsmittel

20 Zur Herstellung einer erfindungsgemäßen, selbstreinigenden Beschichtung kann wahlweise irgendein Material eingesetzt werden, das als Mahlhilfsmittel für übliche Emaillierverfahren bekannt ist. Zum Beispiel können die nachstehend angegebenen Materialien entweder einzeln oder in Kombination miteinander eingesetzt werden: Wasserglas, Borsäure, Borax, 25 Zinkoxid, Natriumnitrit, Harnstoff, Magnesiumchlorid, gepulverte Metalle, kristallisierte Cellulose, Gummiarabicum, Polystyrol, Polytetrafluoräthylen, Polyvinylalkohol und 30 Polyäthylen. Ferner kann eine Zusammensetzung mit einer großen spezifischen Oberfläche verwendet werden.

Die Erfindung wird nachstehend durch Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Ein aluminisiertes Stahlblech (50 mm x 90 mm x 0,6 mm) wurde von Fett gereinigt und gewaschen, und ein für das Emaillieren von Aluminium üblicherweise verwendetes Email wurde zur Bildung einer Grundschrift auf dieses Blech gebrannt.

Die nachstehend angegebene Masse wurde eingewogen und 2 h lang in einer Kugelmühle vermischt:

	<u>Gewichts-Teile</u>
Glasfritte	100
Katalysator (γ - MnO_2)	20
Mattierungsmittel (α - Al_2O_3)	30
Nicht verfärbendes Material (Ferrit)	10
Mahlhilfsmittel (Wasserglas)	8
Mahlhilfsmittel (Borax)	5
Wasser	80

Die Fritte bestand aus 50 Gew.-% SiO_2 , 12 Gew.-% B_2O_3 , 18 Gew.-% Na_2O , 4 Gew.-% Li_2O , 2 Gew.-% K_2O , 5 Gew.-% CaO und 9 Gew.-% Al_2O_3 und hatte eine Erweichungstemperatur von 535°C . Bei dem Ferrit handelte es sich um den Ferrit Toda Kogyo Corp. F-MZ, der folgende Zusammensetzung hatte: 54,05 mol-% Fe_2O_3 , 27,25 mol-% MnO und 18,70 mol-% ZnO .

Die nasse Masse wurde durch Sprühen auf die Grundschrift aufgebracht und 5 min lang unter Bildung einer 200 μm dicken Beschichtung bei 540°C gebrannt.

Die Oberfläche dieser Beschichtung wurde mit sechs kleinen Schmalzbröckchen betupft, die insgesamt 50 mg wogen, und dann 30 min lang auf 250°C erhitzt. Dieser Versuch führte zu einer 40 %igen Verminderung im Gesamtgewicht des Schmalzes. (In den

Beispielen bedeutet "Selbstreinigungsfähigkeit" einer katalytischen oder selbstreinigenden Beschichtung eine solche Verminderung im Gewicht des auf der Beschichtung erhitzten Öls oder Fetts.) In einem ähnlichen Versuch, bei dem die mit dem Schmalz betupfte Beschichtung 30 min lang auf 300°C erhitzt wurde, erreichte die Gewichtsverminderung des Schmalzes, das heißt die Selbstreinigungsfähigkeit der Beschichtung, 80 %. Zum Vergleich wurde der gleiche Versuch mit einer Beschichtung durchgeführt, die unter Weglassung des nicht verfärbenden Materials (Ferrit) aus der vorstehend angegebenen Masse erhalten worden war. In diesem Falle betrug die Selbstreinigungsfähigkeit bei 250°C 38 % und bei 300°C 79 %.

Dann wurden die Beschichtungen jeweils 1 min lang der reduzierenden Flamme eines Gasbrenners ausgesetzt. Auf der Beschichtung, in der der Ferrit enthalten war, wurde mit bloßem Auge keine Verfärbung beobachtet, während auf der gesamten Fläche der Beschichtung, die als Vergleichsstandard unter Weglassung des Ferrits hergestellt worden war, rötlichbraune Flecken erschienen.

Beispiel 2

Die ferrithaltigen und die kein Ferrit enthaltenden Beschichtungen von Beispiel 1 wurden in Salatöl eingetaucht, so daß die Oberfläche jeder Beschichtung vollständig durch Salatöl benetzt war. Alle Proben wurden in diesem Zustand 30 min lang auf 300°C erhitzt. Als Ergebnis zeigte die ferrithaltige Beschichtung eine leichte Verfärbung, jedoch nur in begrenzten Flächen. Im Gegensatz dazu war die Beschichtung, aus der der Ferrit weggelassen worden war, fast an ihrer gesamten Oberfläche rötlichbraun verfärbt.

909809/0686

Beispiel 3

5 Ein Stahlblech (50 mm x 90 mm x 0,6 mm) wurde entfettet, einer Säurebehandlung unterzogen, mit Nickel beschichtet und gewaschen, und ein Email, wie es üblicherweise verwendet wird, wurde unter Bildung einer Grundschrift auf die mit Nickel beschichtete Oberfläche dieses Bleches gebrannt.

10 Unter Verwendung der in Beispiel 1 eingesetzten Fritte als Bindemittel wurde die nachstehend angegebene Masse eingewogen und 2 h lang in einer Kugelmühle vermischt.

		<u>Gewichtsteile</u>
15	Fritte	100
	Katalysator A (γ - MnO_2)	10
	Katalysator B (synthetischer Zeolith)	20
	Nicht verfärbendes Material (Ferrit)	30
	Mahlhilfsmittel	2
20	(Ton, Bentonit, NaNO_2 und Harnstoff)	
	Wasser	60

25 Bei dem synthetischen Zeolith, der auch als Mattierungsmittel diente, handelte es sich um ZEOLAM F-9, hergestellt von Toyo Soda Manufacturing Co. Es wurde der gleiche Ferrit wie in Beispiel 1 verwendet eingesetzt.

30 Die nasse Masse wurde auf die Grundschrift aufgebracht und 5 min lang unter Bildung einer 200 μm dicken Beschichtung bei 640°C gebrannt.

35 Die Oberfläche dieser Beschichtung wurde mit sechs kleinen Schmalzbröckchen betupft, die insgesamt 50 mg wogen, und dann 30 min lang erhitzt, und zwar in einem Fall auf 200°C und im anderen Fall auf 250°C. Die Selbstreinigung-

fähigkeit dieser Beschichtung betrug im Falle der Erhitzung auf 200°C 35 % und im Falle der Erhitzung auf 250°C 60 %. Nachdem die Oberfläche dieser Beschichtung 2 min lang der reduzierenden Flamme eines Gasbrenners ausgesetzt worden war, wurde keine Veränderung des Aussehens der Beschichtung, insbesondere im Hinblick auf die Farbe, festgestellt.

Beispiel 4

Die nachstehend angegebene Masse wurde eingewogen und 2 h lang in einer Kugelmühle vermischt. Die resultierende nasse Masse wurde auf ein aluminisiertes Stahlblech wie in Beispiel 1 verwendet aufgebracht und unter Bildung einer 300 µm dicken Beschichtung 5 min lang bei 300°C gebrannt.

15

Gewichtsteile

50%ige wässrige Lösung von Natrium-metasilicat	50
Katalysator (γ -MnO ₂)	40
Mattierungsmittel (α -Al ₂ O ₃)	20
Nicht verfärbendes Material (Ferrit)	20

20

Es wurde der gleiche Ferrit wie in Beispiel 1 verwendet eingesetzt.

25

Diese Beschichtung wurde 2 min lang der reduzierenden Flamme eines Gasbrenners ausgesetzt, zeigte jedoch keine merkliche Verfärbung.

Beispiel 5

30

Fünfzehn verschiedene Arten von selbstreinigenden Beschichtungen, die die in den Tabellen 1A und 1B gezeigte Zusammensetzung (Trockengewicht) hatten, wurden jeweils auf der nach Beispiel 3 hergestellten Grundschicht gebildet. Die Fritte, das nicht verfärbende Material (Ferrit) und das Mahl-

35

hilfsmittel in den Tabellen 1A und 1B waren in allen Fällen die gleichen, wie sie auch in Beispiel 3 eingesetzt wurden.

Die Verfärbung dieser Beschichtungen und ihre Neigung zur Rißbildung wurde geprüft, indem jede Beschichtung 1 min lang der in einer Entfernung von 50 mm befindlichen, reduzierenden Flamme eines Gasbrenners ausgesetzt wurde. Bei einigen dieser Beschichtungen wurde die Selbstreinigungsfähigkeit geprüft, indem die Oberfläche jeder Beschichtung jeweils mit sechs Schmalzbröckchen betupft wurde, die insgesamt 50 mg wogen, worauf die Beschichtung 30 min lang auf 300°C erhitzt wurde. Auch die Versuchsergebnisse werden in den Tabellen 1A und 1B gezeigt.

Tabelle 1A

Probe Nr.	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5	5-6	5-7
Zusammensetzung (Gew.-Teile)							
Fritte	68,0	67,5	65,5	58,5	53,5	43,5	33,5
Katalysator (γ -MnO ₂)	10	10	10	10	10	10	10
Nicht verfärbendes Material (Ferrit)	0,5	1	3	10	30	40	50
Mattierungsmittel (α -Al ₂ O ₃)	20	20	20	20	5	5	5
Mahlhilfsmittel	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Verfärbung	ja, voll- ständig	ja, teil- weise	nein	nein	nein	nein	nein
Rißbildung	nein	nein	nein	nein	nein	ge- ring	ja
Selbstreinigungsfähigkeit	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 1B

Probe Nr.	5-8	5-9	5-10	5-11	5-12	5-13	5-14	5-15
<hr/>								
Zusammensetzung (Gew.-Teile)								
Fritte	53,5	53,5	53,5	53,5	53,5	53,5	53,5	53,5
Katalysator (γ -MnO ₂)	24	22	20	15	12,5	10	7,5	5
Nicht verfärben- des Material (Ferrit)	1	3	5	10	12,5	15	17,5	20
Mattierungsmittel (α -Al ₂ O ₃)	20	20	20	20	20	20	20	20
Mahlhilfsmittel	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
<hr/>								
Verfärbung	ja, voll- stän- dig	ja, teil- weise	nein	nein	nein	nein	nein	nein
<hr/>								
Selbstreinigungsfähigkeit	89	88	88	87	85	83	80	70
<hr/>								

Beispiel 6

Ein Stahlblech (90 mm x 50 mm x 0,7 mm) wurde bei 850°C nach einem bekannten Brennverfahren emailliert, wobei auf jeder Seite eine Grundsicht mit einer Dicke von 70 µm bis 100 µm gebildet wurde.

Durch zweistündiges Vermischen der nachstehend angegebenen Materialien in einer Kugelmühle wurde eine nasse Masse hergestellt, die auf die Grundsicht aufgebracht und bei 680°C unter Bildung einer nachstehend als Beschichtung 6-A bezeichnet

909809/0686

neten, 200 µm dicken, selbstreinigenden Beschichtung gebrannt wurde. Die Fritte, der Ferrit und der synthetische Zeolith waren die gleichen wie in Beispiel 3 verwendet.

5		<u>Gewichtsteile</u>
	Fritte	100
	γ - MnO_2	5
	Synthetischer Zeolith	20
	Nicht verfärbendes Material (Ferrit)	15
10	Mattierungsmittel (α - Al_2O_3)	20
	Harnstoff	0,6
	Ton	2
	Wasser	60

20 Zu Vergleichszwecken wurde eine andere Beschichtung (nachstehend als Beschichtung 6-B bezeichnet) im wesentlichen in der gleichen Weise gebildet, jedoch wurde der Zeolith durch die gleiche Menge an α - Al_2O_3 ersetzt.

25 Die Oberfläche der Beschichtungen 6-A und 6-B wurde jeweils mit hundert Schmalzbrocken versehen, wobei jeder Brocken etwa 50 mg wog, und 30 min lang erhitzt. Um zu prüfen, wie die Selbstreinigungsfähigkeit jeder Beschichtung bei Veränderung der Heiztemperatur variiert, wurde der Versuch
30 bei 200°C, 250°C und 300°C (Oberflächentemperaturen der betreffenden Beschichtung) durchgeführt, wobei für den Versuch bei jeder Temperatur ein neues Probestück verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Fig. 2 graphisch dargestellt.

35 Bei einem getrennten Versuch wurde die Oberfläche der Beschichtungen 6-A und 6-B jeweils mit hundert Schmalzbrocken versehen, wobei jeder Brocken etwa 50 mg wog, und 30 min lang auf 200°C erhitzt, worauf dann die Gewichtsverminderung des Schmalzes gemessen wurde. Dieser Versuch wurde wiederholt mit dem gleichen Probestück durchgeführt, um die Dauerhaftigkeit der Selbstreinigungsfähigkeit der getesteten Beschichtung

zu prüfen. Das Ergebnis ist in Fig. 3 graphisch dargestellt. Dieser Versuch wurde auch bei einer Heiztemperatur von 300°C durchgeführt, wobei man die in Fig. 4 gezeigten Ergebnisse erhielt. In den graphischen Darstellungen der Fig. 3 und 4 bedeuten die schwarzen Kreise oder Dreiecke das Auftreten von schwarzen, lackartigen, vom Schmalz her-
rührenden, kohlenstoffreichen Rückständen auf der getesteten Beschichtung.

Bei einem weiteren getrennten Versuch wurde auf jede Beschichtung Schmalz aufgebracht, und zwar in einer variierenden Menge pro Einheitsfläche, und jedes Probestück wurde 30 min lang auf 200°C erhitzt. In Fig. 5 ist das Ergebnis dieses Versuchs, d. h. die Beziehung zwischen der Menge des aufgetragenen Schmalzes und der Selbstreinigungsfähigkeit der jeweiligen Beschichtung, dargestellt. Die schwarzen Kreise und Dreiecke in dieser graphischen Darstellung haben die gleiche Bedeutung wie die schwarzen Zeichen in den Fig. 3 und 4.

Die Versuchsergebnisse in diesem Beispiel zeigen die Überlegenheit der Beschichtung 6-A, die sowohl ein Metalloxid (γ - MnO_2) als auch eine feste Säure (Zeolith) als katalytische Bestandteile enthält, gegenüber der Beschichtung 6-B, die als einziger katalytischer Bestandteil γ - MnO_2 enthält. Zum Beispiel betrug die Selbstreinigungsfähigkeit der Beschichtung 6-A bei 250°C (Fig. 2) etwa 150 % der Selbstreinigungsfähigkeit der Beschichtung 6-B und war fast mit der Selbstreinigungsfähigkeit vergleichbar, die die Beschichtung 6-B bei 300°C zeigte. Die Fig. 3 und 4 zeigen, daß die Dauer der Selbstreinigungsfähigkeit der Beschichtung 6-A etwa doppelt so lang ist wie diejenige der Beschichtung 6-B.

Weder die Beschichtung 6-A noch die Beschichtung 6-B zeigte irgendeine merkliche Verfärbung, als sie nach dem

Verfahren von Beispiel 1 einer reduzierenden Flamme ausgesetzt worden war.

Beispiel 7

5

Die nachstehend angegebene Masse wurde eingewogen und 6 h lang in einer Kugelmühle vermischt:

		<u>Gewichtsteile</u>
10	Fritte	100
	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	50
	Synthetischer Zeolith	20
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	20
	Ferrit	20
15	Bentonit	0,3
	Wasser	100

Der Zeolith und der Ferrit waren die gleichen wie in Beispiel 3 verwendet, und die Fritte war ein Gemisch (35/35/30 Gew.%) der Fritten Nr. 2232, Nr. 2236 und Nr. 2240 von Japan Ferro Corp.

Die nasse Masse wurde durch ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,149 mm (100 mesh) geschickt und dann auf ein Probestück aufgebracht, das wie in Beispiel 3 beschrieben hergestellt worden war, worauf unter Bildung einer 200 μm dicken, selbstreinigenden Beschichtung (nachstehend als Beschichtung 7-A bezeichnet) bei 800°C gebrannt wurde. Eine analoge, nachstehend als Beschichtung 7-B bezeichnete Beschichtung wurde nach dem gleichen Verfahren hergestellt, wobei jedoch der synthetische Zeolith durch die gleiche Menge an $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ersetzt wurde.

Die Oberfläche der Beschichtung 7-A wurde mit hundert Schmalzbrocken versehen, wobei jeder Brocken etwa 50 mg wog,

und 30 min lang auf 300°C erhitzt, wobei sich in diesem Fall für die Beschichtung 7-A eine Selbstreinigungsfähigkeit von 98 % ergab. Als dieser Versuch wiederholt mit den Beschichtungen 7-A und 7-B durchgeführt wurde, erschienen nach der Beendigung von 25 Heizzyklen schwarze, kohlenstoffreiche Rückstände auf der Beschichtung 7-A, während solche Rückstände auf der Beschichtung 7-B nach 11 Heizzyklen erschienen.

Die Beschichtungen 7-A und 7-B wurden auch dem in Beispiel 6 in Verbindung mit Fig. 5 beschriebenen Versuch unterzogen, wobei sich ergab, daß die Selbstreinigungsfähigkeit der Beschichtung 7-A etwa doppelt so hoch war wie diejenige der Beschichtung 7-B, und zwar für jede Menge (bezogen auf die Einheitsfläche) des aufgetragenen Schmalzes.

Auf den Beschichtungen 7-A und 7-B wurde keine Verfärbung beobachtet, als diese wie in Beispiel 1 beschrieben einer reduzierenden Flamme ausgesetzt wurden.

Beispiel 8

Die selbstreinigende Beschichtung von Beispiel 1 wurde in eine Lösung eingetaucht, die durch Auflösen von 20 g Hexachloroplatin(IV)-säure in 1000 ml Äthanol hergestellt worden war, anschließend an der Luft getrocknet und 10 min lang auf 500°C erhitzt. Das Ergebnis war, daß sich auf der Beschichtung in einer Menge von 0,2 mg pro cm² der scheinbaren Oberfläche Platin abgeschieden hatte.

Die Oberfläche der Beschichtung, auf der sich Platin abgeschieden hatte, wurde mit hundert Schmalzbrocken versehen, wobei jeder Brocken etwa 50 mg wog, und 30 min lang auf 200°C oder 250°C erhitzt. Die Selbstreinigungsfähigkeit der Beschichtung betrug bei 200°C 80% und bei 250°C 99%.

FIG. 3

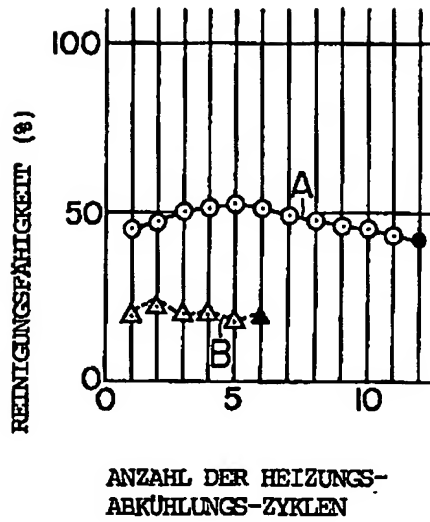


FIG. 4

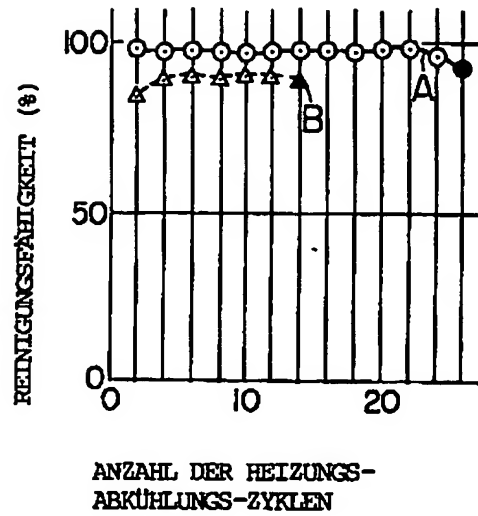


FIG. 5

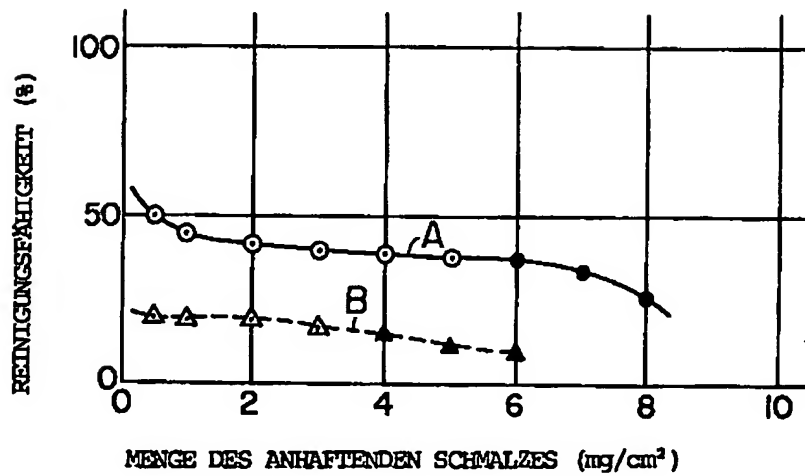


FIG. 1

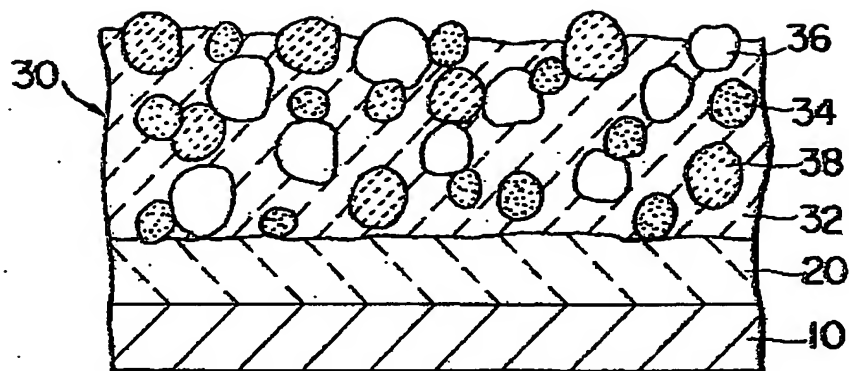


FIG. 2

